

⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑪ DE 29 42 964 A 1

⑤ Int. Cl. 3:
C 14 C 1/00

⑲ Aktenzeichen:
⑳ Anmeldetag:
㉑ Offenlegungstag:

P 29 42 964.9-43
24. 10. 79
7. 5. 81

㉒ Anmelder:
BASF AG, 6700 Ludwigshafen, DE

㉓ Erfinder:
Lassen, Knud, 6840 Lampertheim, DE

㉔ Verfahren zum Weichen und Äschern von Häuten und Fellen

DE 29 42 964 A 1

DE 29 42 964 A 1

Patentanspruch

Verfahren zum Weichen und Äschern von Häuten und Fellen durch Behandeln der getrockneten oder gesalzenen Häute und Felle mit einer üblichen Weich- bzw. Äscherflotte unter üblichen Bedingungen hinsichtlich Temperatur, Flottenlänge und Chemikalieneinsatz, dadurch gekennzeichnet, daß man dabei anstelle von Tensiden im Falle von Häuten 0,2 bis 2 Gew.-%, bezogen auf Salz- bzw. Weichgewicht, und bei Pelzfellen pro Liter Flotte 0,2 bis 2 g eines wasserlöslichen Natrium- oder Ammoniumsalzes eines Polymerisates, das mindestens 20 Mol.-% eines Monomeren mit mindestens einer Carboxylgruppe einpolymerisiert enthält, vom K-Wert nach Fikentscher von 10 bis 150 einsetzt.

15

20

25

30

35 394/79 BR/Re1 22.10.1979

130019/0233

Verfahren zum Weichen und Äschern von Häuten und Fellen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Weichen und Äschern von Häuten und Fellen unter den jeweils dafür
5 üblichen Bedingungen, wobei die üblicherweise eingesetzten Tenside durch wasserlösliche Salze eines carboxylgruppenhaltigen Polymerisates ersetzt werden. Man vermeidet dadurch ein Schäumen beim Weichen und Äschern und bei den Folgeprozessen und erzielt bessere Leder.

10 Die Weiche ist der erste Arbeitsgang der sogenannten Wasserkwerkstatt, die alle Stadien umfaßt, die der eigentlichen Gerbung vorausgehen. Die Weiche soll die Haut von anhaftendem Schmutz, Blut und eventuellen Konservierungsstoffen
15 (vor allem Kochsalz) befreien und die Haut in den Quellungs- zustand zurückbringen, den sie unmittelbar nach dem Schlachten hatte.

20 Im wesentlichen besteht daher die Weiche in einer Behandlung der Häute und Felle mit Wasser. Dieses soll möglichst weich und (zur Unterdrückung von Fäulnis) kühl sein. Insbesondere bei getrockneten Häuten und Fellen würde aber eine Weiche mit reinem Wasser sehr lange dauern. Fäulnis- schäden wären kaum vermeidlich. Man ist daher bestrebt, die
25 Weiche zu beschleunigen und die Fäulnis zu hemmen. Zu diesem Zweck wurden früher Alkalien, heute hauptsächlich die verschiedensten Tenside, zum Teil mit bakterizider Wirkung, zugesetzt. Der Einsatz von Tensiden bedingt jedoch in der Regel Schaumbildung, die sich beim Weichen und den
30 Folgeprozessen oft bis in die Gerbung hinein störend auswirkt, und zwar nicht nur wegen des Überlaufens aus offenen Gefäßen, sondern vor allem wegen der Egalitätsprobleme, insbesondere beim Fetten und Färben, aber auch beim Gerben. Hinzu kommt als weiterer Nachteil der Tenside eine
35 Verhärtung des Äscherschlamms in den Kläranlagen. Schließ-

lich sind die Tenside schwer vollständig aus dem Leder auszuwaschen, und tensidhaltige Leder bleiben wasserzöglich.

- 5 Der nächste Arbeitsgang nach dem Weichen ist bei der Lederherstellung der Äscher. Er dient primär zur Lockerung (haarerhaltender Äscher) oder Zerstörung (Versulzung) der Haare auf chemischem oder enzymatischem Wege, daneben auch einem gewissen Hautaufschluß, durch den die Haut für die Gerbung vorbereitet wird. Die gebräuchlichsten Äscherchemikalien sind Kalk und Sulfid. Modernere Verfahren arbeiten 10 mit Mercaptan statt anorganischen Sulfiden, und auch der Kalk ist mit Vorteil ersetzbar, und zwar durch Natronlauge in Kombination mit Natriumsulfat. Als Hilfsmittel zur Beschleunigung und zur Erzielung einer gleichmäßigeren Äscherwirkung werden wiederum Tenside mit dem schon genannten 15 Nachteil des Schäumens verwendet. Der Einsatz von Zucker bzw. Melasse als Äscherhilfsmittel hat aus wirtschaftlichen Gründen weniger Bedeutung.
- 20 Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein wirtschaftliches Verfahren für die Weiche und den Äscher mit der vorteilhaften Wirkung der bisher üblichen Tenside (beschleunigend und egalisierend) ohne deren Nachteile (also nicht schäumend) zu entwickeln.
- 25 Die Lösung dieser Aufgabe wurde in einem Weich- und Äscherverfahren gemäß dem Anspruch gefunden. Die dabei einzusetzenden Mengen an wasserlöslichem Salz eines carboxylgruppenhaltigen Polymerisates betragen bei Häuten 0,2 bis 30 2, vorzugsweise 0,3 bis 1 Gewichtsprozent, bezogen auf Salz- bzw. Weichgewicht (bei Bezug auf Trockengewicht das Doppelte), und bei Pelzfellen 0,2 bis 2, vorzugsweise 0,5 bis 1 g/l Flotte.
- 35

Vorteile beim Weichen:

- Die geschilderten Nachteile von Tensidzusätzen werden vermieden. Durch den erfindungsgemäßen Zusatz wird ferner die Weiche gegenüber Weichen ohne Tensid nicht nur beschleunigt, sondern die Häute werden auch sauberer aufgrund einer gewissen fettdispersgierenden Wirkung der Polycarbon-
- 5 säuren. Außerdem sind die Häute dadurch besser für den anschließenden Äscher vorbereitet.

10 Vorteile beim Äscher:

- Auch hier werden die beschriebenen Nachteile von Tensidzusätzen vermieden. Außerdem wird der Äschervorgang durch den erfindungsgemäßen Zusatz gegenüber einem Äscher ohne Tensid beschleunigt; die übliche Kalkmenge kann um bis zu
- 15 50 % verringert werden, dadurch geringere Abwasserbelastung; die Äscherwirkung ist gleichmäßiger, beruhend auf einer Löslichkeitserhöhung des Kalkes, so daß der Kalk in die Haut eindringt, bevor diese prall gequollen ist; Faltenbildung (Äscherzug) tritt kaum noch auf; der Narben
- 20 ist wesentlich sauberer: Pigmente, Haarwurzeln, Talgdrüsen und Fettreste werden weitgehend entfernt. Aufgrund der höheren Reinheit lassen sich die Leder auch brillanter färben. Ein weiterer Vorteil ist eine gegenüber der üblichen verbesserte Chromauszehrung beim späteren Gerben.

25

- Die üblichen Bedingungen der Weiche sind: Flottenlänge 70 bis 400 %, bezogen auf Salzgewicht (bei Bezug auf Trockengewicht verdoppeln sich die Werte); an Chemikalien werden Alkalien zum Einstellen eines pH-Wertes von 7 bis
- 30 11 und/oder Tenside in Mengen bis 2 % sowie gegebenenfalls Bakterizide, deren Menge sich nach der Wirksamkeit und der gewünschten Wirkung richtet, eingesetzt; die Temperatur sollte im Bereich von 12 bis 32, vorzugsweise 20 bis 25°C liegen; die Weiche kann 5 bis 48 Stunden dauern.

35

130019/0233

Die üblichen Bedingungen des chemischen Äschers sind:
Flottenlänge 50 bis 400 %, bezogen auf Salz- bzw. Weich-
gewicht (die sich in etwa entsprechen); die üblichen
Äscherchemikalien wurden eingangs erwähnt; Kalk wird im
5 Überschuß (2 bis 6 % vom Salzgewicht) eingesetzt, d.h.
mehr als sich löst, so daß stets eine gesättigte Lösung vor-
liegt; die Mengen an anorganischem Sulfid liegen in der
Größenordnung von 0,5 bis 4 %, bezogen auf Salzgewicht,
und die Mercaptanmengen im Bereich von 0,5 bis 5 %, je
10 nach dem gewünschten Grad der Versulzung.

Bezüglich des Einsatzes von Natronlauge und Natriumsulfat
statt Kalk und Sulfid sei auf die DE-PS 27 14 813 verwie-
sen. Beim enzymatischen Äscher werden neben dem Enzym
15 Tenside und ggf. auch Bakterizide eingesetzt; die Tempe-
ratur soll etwa 37°C betragen; die Flottenlänge liegt
bei 50 bis 400 %, bezogen auf Salzgewicht.

Das carboxylgruppenhaltige Polymerisat bzw. dessen Salz
20 kann erfindungsgemäß entweder nur beim Weichen oder nur
beim Äschern, vorzugsweise jedoch beim Weichen und Äschern
eingesetzt werden. Der K-Wert des vollneutralisierten
Salzes (d.h. 1 Mol NaOH oder NH_4OH pro Mol Carboxylgrup-
pen; der pH-Wert der 1%igen Lösungen liegt zwischen 8
25 und 9) nach H. Fikentscher, Cellulosechemie 13 (1932),
Seiten 58 - 64 und 71 - 74 soll in 5%iger Kochsalzlösung
bei 20°C im Bereich von 10 bis 150, vorzugsweise 30 bis
100 liegen.

30 Unter carboxylgruppenhaltigen Polymerisaten sollen vor
allem die Homo- und Copolymerisate der (Meth-)Acrylsäure
und der Maleinsäure (bzw. ihres Anhydrids) mit anderen
äthylenisch ungesättigten Verbindungen verstanden wer-
den, soweit ihre Natrium- und Ammoniumsalze in den ge-
35 nannten Anwendungskonzentrationen und unter den Anwen-

Bedingungen (bei der Weiche von gesalzenen Häuten und Fellen relativ hohe Salzkonzentrationen in der Weichflotte; beim Äscher gesättigte Kalklösung!) löslich sind. Die Copolymerisate können bis zu 80, vorzugsweise bis 60 Gewichtsprozent mit (Meth-)Acrylsäure oder Maleinsäureanhydrid (MSA) copolymerisierbare Äthylenisch ungesättigte Verbindungen ohne Carboxylgruppe enthalten, beispielsweise Acrylamid, Methacrylamid, Acrylnitril, Methacrylnitril, Acrylsäureester, Methacrylsäureester, Äthylen, Isobuten, Styrol, Vinylisobutyläther. Dabei ist selbstverständlich zu berücksichtigen, daß im Hinblick auf die Wasserlöslichkeit der neutralisierten Polymerisate von hydrophilen Comonomeren größere Anteile möglich sind als von hydrophoben. Die besonders bevorzugten Polymerisate enthalten 0 bis 50 Gew.% der carboxylgruppenfreien Comonomeren; sie können auch mehrere Comonomere einpolymerisiert enthalten, beispielsweise Copolymerisate aus Acrylsäure, Acrylnitril und Acrylamid. Die in Betracht kommenden Copolymerisate sind bekannt, sie werden durch Polymerisieren der (Meth-)Acrylsäure oder durch Copolymerisieren derselben oder von MSA mit geeigneten Comonomeren erhalten. Wesentlich ist, daß die Polymerisate im neutralen (teilneutralisiert) oder zumindest im schwach alkalischen Bereich (vollneutralisiert), also bei einem pH-Wert im Bereich von 7 bis 9 wasserlöslich sind.

Im Prinzip kämen außer den Natrium- und Ammoniumsalzen auch andere wasserlösliche Salze der genannten Polymerisate in Betracht, doch sind sie für technische Zwecke aus wirtschaftlichen Gründen auszuschließen.

Man erhält diese Salze durch Polymerisieren der Natrium- bzw. Ammoniumsalze der Acrylsäure oder Methacrylsäure allein oder in Mischung mit geeigneten Comonomeren, oder durch Neutralisieren der Polymerisate der genannten

- 5 Säuren mit Ammoniak oder vorzugsweise Natronlauge, bzw. durch Copolymerisieren von Maleinsäureanhydrid mit Comonomeren wie Styrol, Äthylen, 1-Olefinen, wie Isobuten, oder Vinylisobutyläther, vorzugsweise im Molverhältnis 1 : 1, und anschließendes Hydrolysieren der Anhydridgruppen mit einer äquivalenten Menge Natronlauge.

- 10 Die in den Beispielen genannten Flottenlängen und Prozente beziehen sich jeweils, sofern nichts anderes gesagt ist oder sich von selbst ergibt, auf das Salz- bzw. Weichgewicht oder das Trockengewicht der Häute und Felle.

Beispiel 1

- 15 Weiche von gesalzener Rohware:
200 % Wasser 28°C
0,5 % polyacrylsaures Natrium, K-Wert 40
0,3 % Soda kalz.
6 h.

- 20 Die Weichzeit ist gegenüber der gleichen Rezeptur ohne erfindungsgemäßen Zusatz um ca. 30 % verkürzt.

Beispiel 2

- 25 Weiche von luftgetrockneter Rohware
400 % Wasser 28°C
1 % des Natriumsalzes eines Copolymerisates
aus 60 Gew.-Teilen Acrylnitril und 40 Gew.-
30 -Teilen Acrylsäure vom K-Wert 80
0,5 % Soda kalz.
10 h, Bad ablassen

35

Nachweiche:

- 300 % Wasser 28°C
0,5 % des obengenannten Copolymerisat-Salzes
0,2 % Soda kalz.
5 8 h.

Die Weiche ist gegenüber der gleichen Rezeptur ohne erfindungsgemäßen Zusatz um 30 bis 40 % beschleunigt; die Wasseraufnahme der geweichten Haut ist wesentlich stärker;
10 das Entfleischen nach der Weiche ist erleichtert.

Beispiel 3

Weiche von gesalzenen Pelzrohfallen

- 15 500 % Wasser 28°C
0,5 g/l des Ammoniumsalzes eines Copolymerisates
aus 35 Gew.-Teilen Acrylnitril und 65 Teilen
Acrylsäure vom K-Wert 125
8 h im Haspel mit stündlicher Laufzeit von je
20 10 Minuten.

Die Weiche ist um ca. 30 % beschleunigt; das Entfleischen nach der Weiche ist erleichtert; die Fleischseite und bei hellen Fellen auch die Haardecke sind gegenüber einer
25 Weiche ohne den erfindungsgemäßen Zusatz merklich aufgehellt.

Beispiel 4

30 Weiche von luftgetrockneter Pelzrohware

- 1000 % Wasser 28°C
1 g/l Natriumsalz der Polyacrylsäure vom
K-Wert 40
15 h im Haspel, stündlich 10 Minuten bewegen

35

130019/0233

Die Weiche ist gegenüber einer solchen ohne erfindungs-
gemäßen Zusatz um ca. 50 % beschleunigt; das Entfleischen
nach der Weiche ist wesentlich erleichtert, bedingt durch
bessere Wasseraufnahme; Auch hier sind die Fleischseite
5 und ggf. auch die Haardecke merklich aufgehell.

Beispiel 5

Äscher von gesalzener Rohware
10 150 % Wasser 28°C
0,3 % des Ammoniumsalzes von Polyacrylsäure vom
K-Wert 40
0,5 % Natriumsulphydrat (NaHS)
2 % Natriumsulfid 60%ig
15 2,5 % Kalkhydrat
18 h

Die Äscherchemikalien durchdringen die Blößen wesentlich
rascher; die Chemikalien sind im Hautquerschnitt gleich-
mäßiger verteilt, dadurch glattere Blößen (weniger Zug);
20 die Farbe der Blößen ist heller durch leichtere Entfernung
des Gneistes (Haarpigmente); die mechanische Bearbeitung
an der Entfleischmaschine ist erleichtert; aufgrund ver-
besserter Kalklöslichkeit treten nach dem Spülen weniger
25 Kalkschatten auf.

Beispiel 6

Äscher von getrockneten Ziegenfellen
30 100 % Wasser 28°C
0,5 % des Natriumsalzes eines Copolymerisates aus
Styrol und Maleinsäureanhydrid im Molver-
hältnis 1 : 1 vom K-Wert 40
3 % Natriumsulfid 60%ig
35

BASF Aktiengesellschaft

- 9 - 18.

2942964
O.Z. 0050/034109

3 % Kalkhydrat
18 h

Nachäscher;

200 % Wasser 28°C

5 2 % Kalkhydrat

0,2 % des obengenannten Copolymerisat-Salzes

12 h

10 Der Äscheraufschluß ist beschleunigt, die Blößen sind
glatter und sauberer, die Farbe heller, die mechanische
Bearbeitung der Blößen (Entfleischen, Streichen) ist er-
leichtert, beim Spülen mit hartem Wasser werden Kalk-
schatten vermieden.

15

20

BR

25

30

35

130019/0233

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.